

FLUORINATED POLYIMIDE AND POLYIMIDE ACID

Publication number: JP2225522

Publication date: 1990-09-07

Inventor: YOSHIMURA TOSHIO; FUKUDA TADANORI; OSHIMA KATSUNORI

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- **International:** C08G73/10; C08G73/00; (IPC1-7): C08G73/10

- **European:**

Application number: JP19890046875 19890227

Priority number(s): JP19890046875 19890227

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2225522

PURPOSE: To obtain a fluorinated polyimide excellent in water and oil repellency, composed of two specified kinds of repeating units. **CONSTITUTION:** This polyimide is mainly composed of repeating units of formulas I and II (wherein X is selected from among -O- and formulas III, IV and V; r is 0 or 1; R<1> is a 1-20C alkyl substituted by at least one fluorine atom; R<2> is a tetravalent organic residue; R<3> is a bivalent organic residue; and the m/n molar ratio is 1/99-100/0).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-225522

⑤Int.Cl.⁵
C 08 G 73/10識別記号 NTF
内整理番号 8830-4J

⑥公開 平成2年(1990)9月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑦発明の名称 含フッ素ポリイミドおよびポリイミド酸

⑧特 願 平1-46875

⑨出 願 平1(1989)2月27日

⑩発明者 吉村 利夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑪発明者 福田 忠則 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑫発明者 大島 桂典 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑬出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

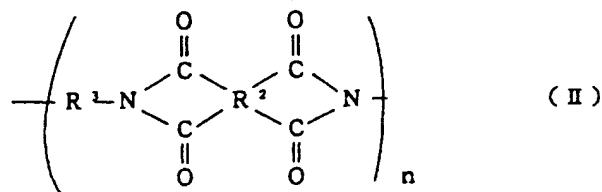
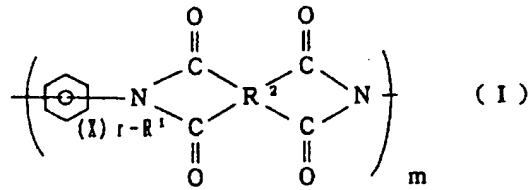
明細書

1. 発明の名称

含フッ素ポリイミドおよびポリアミド酸

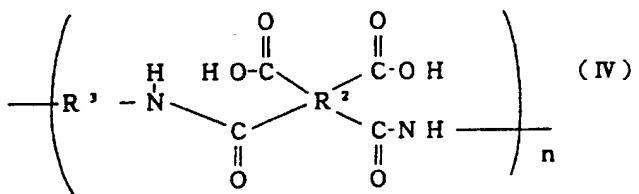
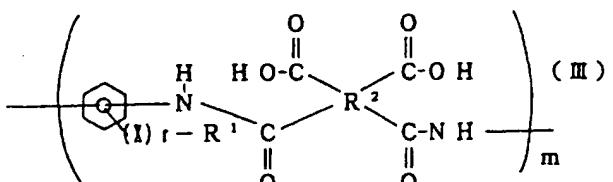
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位および下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を主成分として含有して成る含フッ素ポリイミド。

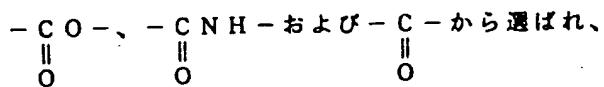


式 (I)、(II)において、Xは-O-、
-CO-、-CNH-および-C-から選ばれ、
R¹は0または1を示す。R¹は少なくとも1つのフッ素原子によって置換された、炭素数1~20のアルキル基を示す。R²は四価の有機残基を示す。R³は二価の有機残基を示す。m/nのモル比は1/99~100/0である。

(2) 下記一般式 (III) で表される繰り返し単位および下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位を主成分として含有して成る含フッ素ポリアミド酸。



式 (III)、(IV)において、Xは-O-、



r は 0 または 1 を示す。 R^1 は少なくとも 1 つのフッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。 R^2 は四価の有機残基を示す。 R^3 は二価の有機残基を示す。 m/n のモル比は 1/99 ~ 100/0 である。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、撥水・撥油性を有する含フッ素ポリイミドおよびその前駆体である含フッ素ポリアミド酸に関する。

[従来の技術]

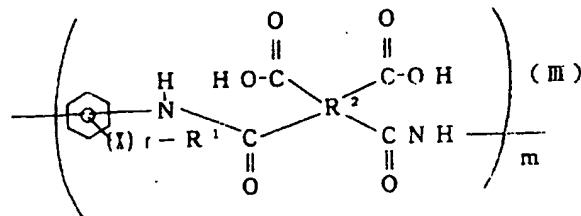
従来、ポリイミドはすぐれた耐熱材料として、多分野に用いられているが、さらに耐湿性、撥水・撥油性を賦与する試みとして、特開昭58-180530号公報において 2,2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンをジアミン成分としてポリイミドの合成が行われている。

式 (I)、(II) において、X は $-O-$ 、
 $-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}O-$ 、 $-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}NH-$ および $-C-$ から選ばれ、

式 (I)、(II) において、X は $-O-$ 、
 $-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}O-$ 、 $-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}NH-$ および $-C-$ から選ばれ、

r は 0 または 1 を示す。 R^1 は少なくとも 1 つのフッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。 R^2 は四価の有機残基を示す。 R^3 は二価の有機残基を示す。 m/n のモル比は 1/99 ~ 100/0 である。

(2) 下記一般式 (III) で表される繰り返し単位および下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位を主成分として含有して成る含フッ素ポリアミド酸。



[発明が解決しようとする課題]

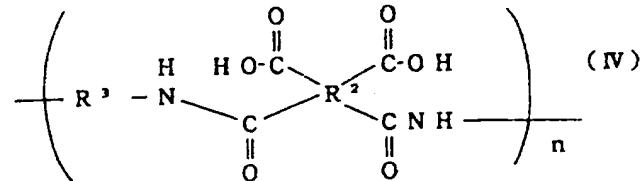
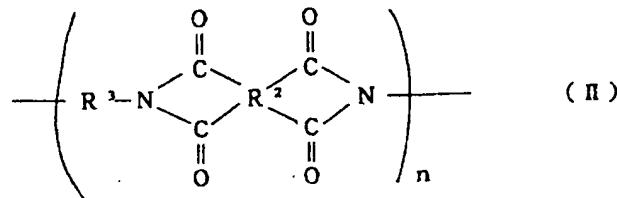
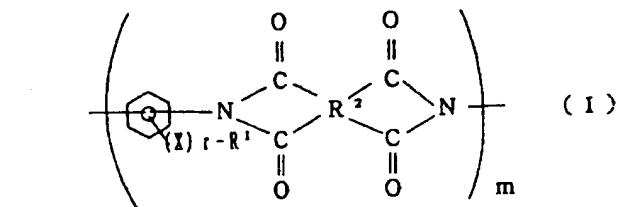
しかしながら、特開昭58-180530号公報の技術は、撥水・撥油性の点で不十分なものであった。このために使用範囲の限られたものとなっていた。

本発明は、撥水・撥油性に優れた含フッ素ポリイミドを提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は、上記目的を達成するために下記の構成を有する。

(1) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位および下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を主成分として含有して成る含フッ素ポリイミド。



式 (III)、(IV) において、X は $-O-$ 、

$-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}O-$ 、 $-\underset{\substack{\parallel \\ O}}{C}NH-$ および $-C-$ から選ばれ、

r は 0 または 1 を示す。 R^1 は少なくとも 1 つのフッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。 R^2 は四価の有機残基を示す。 R^3 は二価の有機残基を示す。 m/n のモル比は 1/99 ~ 100/0 である。」

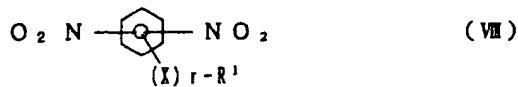
本発明において、 R^1 は少なくとも 1 つのフッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。 R^1 の炭素数としては、ポリイミドの出発原料であるジアミンの反応性や撥水・撥油性の点から、好ましくは 2 以上であり、さらに好ましくは 3 ~ 10 である。 R^1 において置換されるフッ素原子の数としてはポリイミドの撥水

・撥油性の点から、2以上が好ましく、さらにはR¹として炭素数3以上のアルキル基が好ましいことからフッ素原子数としては7以上が特に好ましい。また高い撥水・撥油性を発現する点で末端のアルキル基がフッ素化されていることが好ましい。

R¹は直鎖でも分枝でもよい。R¹が直鎖である具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基などを例示することができる。R¹が分枝である具体例としては、イソブロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、1,1-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基などを例示することができる。

中でも、高い撥水・撥油性を発現する末端のアルキル基がフッ素化されている例として具体的には5,5,5,4,4,3,3-ヘプタフルオロベンチル基など

トロベンゼン誘導体と、少なくとも1つのフッ素原子によって置換されたアルキル基を含む化合物から下記一般式(VII)で表される化合物を合成し、このニトロ基を従来公知の方法でアミノ基に還元して得ることができる。

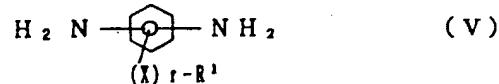


(式中X, r, R¹は一般式(I)と同様である。)

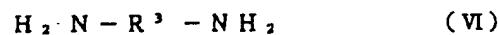
上記一般式(V)で表されるジアミンの具体例としては、ジアミノフェニルトリフルオロメチルエーテル、ジアミノフェニルジフルオロエチルエーテル、ジアミノフェニルトリフルオロエチルエーテル、ジアミノフェニルベンタフルオロエチルエーテル、ジアミノフェニルテトラフルオロプロピルエーテル、ジアミノフェニルベンタフルオロプロピルエーテル、ジアミノフェニルヘプタフルオロプロピルエーテル、ジアミノフェニルヘキサフルオロイソプロピルエーテル、ジアミノフェニルヘプタフルオロブチルエーテル、ジアミノフェ

が挙げられる。

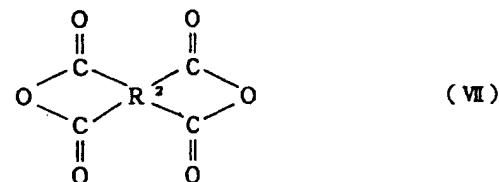
上記一般式(I)および(II)からなるポリイミドは、上記一般式(III)および(IV)からなるポリアミド酸の脱水閉環反応で製造される。一般式(III)および(IV)で表されるポリアミド酸は、下記一般式(V)および(VI)で表されるジアミンと下記一般式(VII)で表されるテトラカルボン酸無水物とから製造される



(式中X, r, R¹は一般式(I)と同様である。)



(式中R³は一般式(II)と同様である。)



(式中R²は一般式(I)と同様である。)

上記一般式(V)で表されるジアミンは、ジニ

ニルノナフルオロ-1-ブチルエーテル、ジアミノフェニルバーフルオロブチルエーテル、ジアミノフェニルオクタフルオロベンチルエーテル、ジアミノフェニルバーフルオロベンチルエーテル、ジアミノフェニルノナフルオロヘキシルエーテル、ジアミノフェニルバーフルオロヘキシルエーテル、ジアミノフェニルドデカフルオロヘプチルエーテル、ジアミノフェニルトリデカフルオロヘプチルエーテル、ジアミノフェニルバーフルオロヘプチルエーテル、ジアミノフェニルトリデカフルオロオクチルエーテル、ジアミノフェニルベンタデカフルオロオクチルエーテル、ジアミノフェニルバーフルオロオクチルエーテル、ジアミノフェニルヘキサフルオロノニルエーテル、ジアミノフェニルバーフルオロノニルエーテル、ジアミノフェニルヘプタデカフルオロデシルエーテル、ジアミノフェニルバーフルオロデシルエーテルなどのジアミノフェニルフルオロアルキルエーテル、ジアミノ安息香酸ジフルオロエチル、ジアミノ安息香酸トリフルオロエチル、ジアミノ安息香酸テトラフ

ルオロプロビル、ジアミノ安息香酸ペントフルオロプロビル、ジアミノ安息香酸ヘキサフルオロイソプロビル、ジアミノ安息香酸ヘプタフルオロブチル、ジアミノ安息香酸ノナフルオロ-1-ブチル、ジアミノ安息香酸オクタフルオロベンチル、ジアミノ安息香酸ノナフルオロヘキシル、ジアミノ安息香酸ドデカフルオロヘプチル、ジアミノ安息香酸トリデカフルオロオクチル、ジアミノ安息香酸ペントフルオロデカフルオロオクチル、ジアミノ安息香酸ヘキサデカフルオロノニル、ジアミノフェニルヘプタデカフルオロデシルなどのジアミノ安息香酸フルオロアルキル、N-ジフルオロエチルジアミノベンズアミド、N-トリフルオロエチルジアミノベンズアミド、N-テトラフルオロプロピルジアミノベンズアミド、N-ペントフルオロプロピルジアミノベンズアミド、N-ヘキサフルオロイソプロピルジアミノベンズアミド、N-ヘプタフルオロブチルジアミノベンズアミド、N-(ノナフルオロ-1-ブチル)ジアミノベンズアミド、N-オクタフルオロベンチルジアミノベンズアミド、N-ノナ

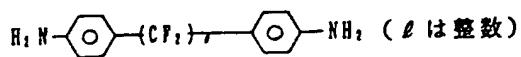
フルオロヘキシルジアミノベンズアミド、N-ドデカフルオロヘプチルジアミノベンズアミド、N-トリデカフルオロオクチルジアミノベンズアミド、N-ペントデカフルオロオクチルジアミノベンズアミド、N-ヘキサデカフルオロノニルジアミノベンズアミド、N-ヘプタデカフルオロデシルジアミノベンズアミドなどのN-フルオロアルキルジアミノベンズアミド、ジアミノフェニルトリフルオロメチルケトン、ジアミノフェニルベンタフルオロエチルケトン、ジアミノフェニルパフルオロプロピルケトン、ジアミノフェニルパフルオロブチルケトン、ジアミノフェニルパフルオロヘキシルケトン、ジアミノフェニルパフルオロヘプチルケトン、ジアミノフェニルパフルオロオクチルケトン、ジアミノフェニルパフルオロノニルケトン、ジアミノフェニルパフルオロデシエウケトンなどのジアミノフェニルフルオロアルキルケトン、トリフルオロメチルフェニレンジアミン、ジフルオロエチルフェニレンジアミン、トリフル

オロエチルフェニレンジアミン、ペントフルオロエチルフェニレンジアミン、テトラフルオロプロピルフェニレンジアミン、ペントフルオロプロピルフェニレンジアミン、パフルオロプロピルフェニレンジアミン、ペントフルオロブチルフェニレンジアミン、パフルオロロヘキシルフェニレンジアミン、ノナフルオロベンチルフェニレンジアミン、パフルオロロヘキシルフェニレンジアミン、ウンデカフルオロヘキシルフェニレンジアミン、パフルオロロヘキシルフェニレンジアミン、トリデカフルオロヘプチルフェニレンジアミン、パフルオロロヘプチルフェニレンジアミン、ペントデカフルオロオクチルフェニレンジアミン、パフルオロオクチルフェニレンジアミン、ヘプタデカフルオロノニルフェニレンジアミン、パフルオロノニルフェニレンジアミン、ノナデカフルオロデシルフェニレンジアミン、パフルオロデシルフェニレンジアミンなどのフルオロアルキルフェニレンジアミンなどを例示することができる。

一般式(IV)中のR³の二価の有機残基のうち、

芳香族であるものとしては、特に1～4核体であることが好ましい。R³が芳香族基である(VI)の具体例としては、1核体としてp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、4,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、4-クロロ-p-フェニレンジアミン、4-フルオロ-p-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-o-フェニレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸、5-ニトロフェニレンジアミンなど、2核体として、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフ

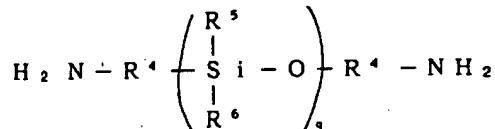
エノン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジメル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、一般式



で示されるジアミンなど、3核体として、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンなど、4核体として、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]

シクロヘキシレンメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシレンプロパン、メタキシリレンジアミンなどを挙げることができる。これらの芳香族および脂肪族ジアミンは、単独もしくは2種類以上を併せて用いることができる。

また、ガラス、セラミック、金属などとの密着性向上などの目的に一般式



(q は整数、R⁴ は2価の有機基、R⁵、R⁶ は1価の有機基)

のジアミンを併用してもよい。

一般式(VII)中のR²の4価の有機残基のうち、芳香族であるものとしては、特に1~4核体であることが好ましい。R²が芳香族基である(VII)の具体例としては、1核体としてピロメリット酸、トリフルオロメチルピロメリット酸、ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、3,3'-4,4'-テ

プロパン、2,2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどがあげられる。また、高耐熱性が要求されない場合、R³が脂肪族基であってもよく、その具体例としては、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノベンタン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、ビペラジン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシンメタン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシンプロパン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジ

トラカルボキシビフェニル、2,3,3',4'-テトラカルボキシビフェニルなど、2核体として3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2,3,3',4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3,3',4,4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2,3,3',4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2,3,6,7-テトラカルボキシナフタレン、1,4,5,8-テトラカルボキシナフタレン、1,2,5,6-テトラカルボキシナフタレン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなど、4核体として、2,2,-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン、4核体として、2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,2,1,8-テトラカルボキシペリレン、などのテトラカルボン酸の二無水物を挙げることができる。これらは単独または併せて用いることができる。

きる。また高耐熱性が要求されない場合、R²は脂肪族基であってもよく、その具体例としては、ブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、トリシクロ[4.2.2.0^{2.5}]-デカ-10-エン-3,4,7,8-テトラカルボン酸などのテトラカルボン酸の二無水物を挙げることができる。

本発明においては、上記一般式(V)のジアミンを100~1モル%使用し、残る0~99モル%に上記一般式(VI)のジアミンを用い、これらのジアミンと上記一般式(VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより、上記一般式(III)、(IV)から成るポリアミド酸を合成し、さらに溶媒除去、脱水閉環工程を経ることにより、上記一般式(I)、(II)から成り、m/nがモル比で100/0~1/99の割合であるポリイミド成形体が製造される。

高撥水、高撥油性の点からm/nのモル比は1/99以上であり、さらには5/95以上であることが好ましい。ただし、R¹のフッ素原子数が

12以上の場合、m/nのモル比が50/50以上になるとポリアミド酸の有機溶媒への溶解性が低下する傾向にある。

本発明のポリイミドは、先に述べたように、上記のジアミンとテトラカルボン酸二無水物をN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメトキシアセトアミド、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホンなどの有機溶媒中で、80℃以下の温度で反応させることによりポリアミド酸溶液をつくり、これを所望の形状にしたのち、50~400℃に加熱することによって溶媒除去、脱水閉環を行って得ることができる。また、ポリアミド酸をビリジンと無水酢酸を用いた化学的脱水閉環によってイミド化することも可能である。

上述のポリイミドを製造する際に、ポリアミド酸の固有粘度は、0.1~4.0の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.2~2.0である。この固有粘度が低すぎると、得られるポリ

イミドの機械的強度が低くなる傾向がある。逆に固有粘度が高すぎるとポリアミド酸を所望の形状にすることが困難になる傾向がある。

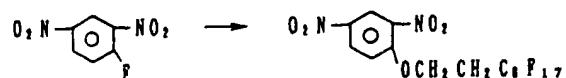
このようにして製造された上記一般式(I)、(II)から成るポリイミドは従来のものとは異なり、高い撥水性、撥油性を有する。このような特徴を有するために、フレキシブル印刷回路基板、モーター絶縁、ケーブル被覆、耐熱粘着テープ、多層板、マトリックス樹脂、半導体層間絶縁膜、エナメルワニス、摺動部材などの用途に用いることができる。

[実施例]

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

(1) 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル-2,4-ジニトロフェニルエーテルの合成



1,4-ジオキサン200mlに60%水素化ナトリ

ウム(油性)2.64gを加え、窒素気流下室温で攪拌した。これに、1,4-ジオキサン100mlに溶解した3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデカン-1-オール30.0gを滴下した。滴下終了後、室温で一時間攪拌した。次に、1,4-ジオキサン100mlに溶解した2,4-ジニトロフルオロベンゼン12.0gを滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌した。反応混合物を濾過し、濾液を減圧留去すると、黄白色固体が得られた。これをトルエン350mlを用いた再結晶により精製すると、白色粉末状の3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル-2,4-ジニトロフェニルエーテル27.8gが得られた。

元素分析値(%)

理論値 C:30.49, H:1.12

実測値 C:30.61, H:1.18

NMR(ppm)

2.4~3.1(2H)

4.4~4.7(2H)

7. 2-7. 4 (1 H)

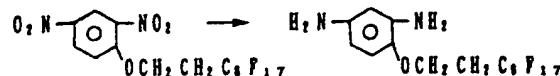
8. 4-8. 6 (1 H)

8. 7-8. 8 (1 H)

融点 125~127°C

(2) 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-

ヘプタデカフルオロデシルジアミノフェニルエーテルの合成



エタノール 200 ml に 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル-2, 4-ジニトロフェニルエーテル 10 g トバラジウムカーボン触媒 0.5 g を加え、反応系を水素置換した。そのまま水素雰囲気下、室温で 6 時間攪拌した。滤過によってバラジウムカーボン触媒を除いた後、滤液を減圧留去すると茶褐色固体が得られた。これをトルエン 90 g を用いた再結晶により精製すると、黄白色固体状の 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル-2, 4-アミノフェニルエーテル 7.1 g が得ら

れた。

元素分析値 (%)

理論値 C : 33.70, H : 1.94

実測値 C : 33.32, H : 1.99

NMR (ppm)

2. 2-2. 9 (2 H)

3. 2-4. 0 (4 H)

4. 1-4. 4 (2 H)

6. 0-6. 2 (2 H)

6. 6-6. 7 (1 H)

融点 108~110°C

(3) 含フッ素ポリアミド酸、含フッ素ポリイミドの合成

(2)で合成した、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル-2, 4-ジアミノフェニルエーテル 1.25 g と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 3.95 g を N-メチルピロリドン 89.8 g に溶解し、氷水浴で冷却した。これにピロメリット酸二無水物 4.78 g を少しずつ加えた。氷水浴をつけたまま 1 時間攪拌した

後、室温で 2 時間さらに反応を続けて、濃度が 10 重量% のポリアミド酸の溶液を得た。

ポリアミド酸の IR スペクトル (cm⁻¹)

3500-3000, 1640 (アミド結合)

1260-1200 (C-F)

ポリアミド酸の固有粘度 1.70 dl/g

(N-メチルピロリドン中、25°C、0.5 g/dl の濃度で測定)

上記のようにして得られたポリアミド酸の溶液をガラス板上に流延して被膜を形成し、これを 100°C で 1 時間、ついで 250°C で 3 時間加熱してイミド化させることによりポリイミドフィルムを作った。

これを 2 日間真空乾燥した後に、膜表面の水およびデカンの接触角を測定した。

水の接触角 95°

デカンの接触角 25°

諸性能を表 1 に示した。

実施例 2

3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプ

タデカフルオロデシル-2, 4-ジアミノフェニルエーテルを 2.50 g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを 3.51 g、N-メチルピロリドンを 97.1 g 使用した以外は実施例 1 と同様にしてポリアミド酸溶液およびポリイミドフィルムを得た。

ポリアミド酸の IR スペクトル (cm⁻¹)

3500-3000, 1640 (アミド結合)

1260-1200 (C-F)

ポリアミド酸の固有粘度 1.55 dl/g

(N-メチルピロリドン中、25°C、0.5 g/dl の濃度で測定)

ポリイミドフィルムの IR スペクトル (cm⁻¹)

1780, 720 (イミド環)

1260-1200 (C-F)

ポリイミド膜表面の接触角

水の接触角 98°

デカンの接触角 37°

諸性能を表 1 に示した。

実施例 3

3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプ

タデカフルオロデシル-2,4-ジアミノフェニルエーテルを6.25g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを2.20g、N-メチルピロリドンを1.9g使用した以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液およびポリイミドフィルムを得た。

ポリアミド酸のIRスペクトル(cm^{-1})

3500-3000, 1640(アミド結合)

1260-1200(C-F)

ポリアミド酸の固有粘度 0.79dL/g

(N-メチルピロリドン中、25°C、0.5g/41の濃度で測定)

ポリイミドフィルムのIRスペクトル(cm^{-1})

1780, 720(イミド環)

1260-1200(C-F)

ポリイミド膜表面の接触角

水の接触角 103°

デカンの接触角 43°

諸性能を表1に示した。

実施例4

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘブ

タデカフルオロデシル-2,4-ジアミノフェニルエーテル1.14gと、1,9-ジアミノノナン2.85gをジメチルアセトアミド85.2gに溶解し、氷水浴で冷却した。これにトリシクロ[4,2,2,0^{2,5}]デカ-10-エン-3,4,7,8-テトラカルボン酸二無水物5.48gを少しづつ加えた。氷水浴をつけたまま、1時間攪拌した後、室温で3時間さらに反応を続けて、濃度が10重量%のポリアミド酸の溶液を得た。

ポリアミド酸の固有粘度 0.53dL/g

(ジメチルアセトアミド中、25°C、0.5g/41の濃度で測定)

ポリアミド酸のIRスペクトル(cm^{-1})

3500-3000, 1640(アミド結合)

1260-1200(C-F)

上記のようにして得られたポリアミド酸の溶液をガラス板上に流延して被膜を形成し、これを100°Cで1時間、ついで250°Cで3時間加熱してイミド化させることによりポリイミドフィルムを作った。

ポリイミドフィルムのIRスペクトル(cm^{-1})

1760, 710(イミド環)

1260-1200(C-F)

これを2日間真空乾燥した後に、膜表面の水およびデカンの接触角を測定した。

水の接触角 92°

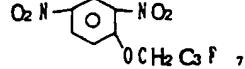
デカンの接触角 19°

諸性能を表1に示した。

実施例5

(1) 2,2,3,3,5,5,5-ヘプタフルオロブチル-2,4-

-ジニトロフェニルエーテルの合成



テトラヒドフラン300mLに60%水素化ナトリウム(油性)6.48gを加え、窒素気流下室温で攪拌した。これに、テトラヒドロフラン200mLに溶解した2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル-1-オール32.0gを滴下した。次に、テトラヒドロフラン100mLに溶解した2,4-ジニトロフルオロベンゼン29.8gを滴下した。滴下

終了後、室温で2時間攪拌した。反応混合物をジクロロメタンを有機層にして、よく水洗したのち、ジクロロメタンを留去した。黄白色固体状の2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル-2,4-ジニトロフェニルエーテル51.8gが得られた。

元素分析値(%)

理論値 C: 39.23 H: 2.96

実測値 C: 39.38 H: 2.89

NMR(ppm)

4.5-4.9(2H)

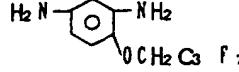
7.3-7.5(1H)

8.4-8.6(1H)

8.7-8.9(1H)

融点 69~72°C

(2) 2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル-2,4-ジアミノフェニルエーテルの合成



エタノール400mLに2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル-2,4-ジニトロフェニルエーテル5

0 g と、パラジウムカーボン触媒 1.0 g を加え、反応系を水素置換した。そのまま水素雰囲気下、室温で 10 時間攪拌した。濾過によってパラジウムカーボン触媒を除いた後、滤液を減圧留去すると茶褐色固体が得られた。これをヘキサン 150 g を用いた再結晶により精製すると、黄白色固体状の 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル-2, 4-ジアミノフェニルエーテル 36.0 g が得られた。

元素分析値 (%)

理論値 C : 39.23 H : 2.96

実測値 C : 39.40 H : 3.01

NMR (ppm)

3.4-3.7 (4H)

4.1-4.4 (2H)

6.0-6.2 (2H)

6.6-6.7 (1H)

融点 72~74°C

(3) 含フッ素ポリアミド酸、含フッ素ポリイミドの合成

1780, 720 (イミド環)

1260-1200 (C-F)

これを 2 日間真空乾燥した後に、膜表面の水およびデカンの接触角を測定した。

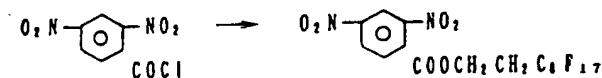
水の接触角 94°

デカンの接触角 23°

諸性能を表 1 に示した。

実施例 6

(1) 3, 5-ジニトロ安息香酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルの合成



1, 4-ジオキサン 200 ml に 60% 水素化ナトリウム (油性) 2.64 g を加え、窒素気流下室温で攪拌した。これに、1, 4-ジオキサン 100 ml に溶解した 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカン-1-オール 30.0 g を滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した。

②で合成した、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル-2, 4-ジアミノフェニルエーテル 3.06 g を N-メチルピロリドン 56.52 g に溶解し、冰水浴で冷却した。これにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 3.22 g を少しづつ加えた。冰水浴をつけたまま、1 時間攪拌した後、室温で 3 時間さらに反応を続けて濃度が 10 重量% のポリアミド酸の溶液を得た。

ポリアミド酸の IR スペクトル (cm⁻¹)

3500-3000, 1640 (アミド結合)

1260-1200 (C-F)

ポリアミド酸の固有粘度 0.48 dL/g

(N-メチルピロリドン中、25°C、0.5 g/dL)
の濃度で測定)

上記のようにして得られたポリアミド酸の溶液をガラス板上に流延して被膜を形成し、これを 100°C で 1 時間、ついで 250°C で 3 時間加熱して、イミド化させることにより、ポリイミドフィルムを作った。

ポリイミドフィルムの IR スペクトル (cm⁻¹)

次に 1, 4-ジオキサン 100 ml に溶解した 3, 5-ジニトロ安息香酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル 29.2 g が得られた。

元素分析値 (%)

理論値 C : 31.02, H : 1.07

実測値 C : 32.53, H : 1.27

NMR (ppm)

2.3-2.9 (2H)

4.6-4.8 (2H)

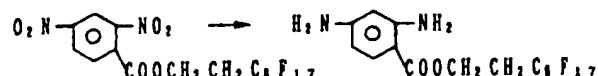
9.4-9.5 (2H)

9.6-9.7 (1H)

融点 137~140°C

(2) 3, 5-ジアミノ安息香酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル

の合成



エタノール 200 ml に 3,5-ジニトロ安息香酸-3,3',4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘブタデカフルオロデシル 10 g と 5% パラジウムカーボン触媒 0.5 g を加え、反応系を水素置換した。そのまま水素雰囲気下、室温で 6 時間攪拌した。濾過によってパラジウムカーボン触媒を除いた後、濾液を減圧留去すると茶褐色固体が得られた。これをトルエン 100 g を用いた再結晶により精製すると、白色結晶状の 3,5-ジアミノ安息香酸-3,3',4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘブタデカフルオロデシル 6.8 g が得られた。

元素分析値 (%)

理論値 C : 34.13, H : 1.85

実測値 C : 33.90, H : 1.89

NMR (ppm)

2.3-2.9 (2H)

3.5-3.9 (4H)

の濃度で測定)

ポリイミドフィルムの IR スペクトル (cm⁻¹)

1780, 720 (イミド環)

1250-1180 (C-F)

ポリイミド膜表面の接触角

水の接触角 97°

デカンの接触角 30°

諸性能を表 1 に示した。

実施例 7

実施例 4 で合成した 3,5-ジアミノ安息香酸-3,3',4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘブタデカフルオロデシル 1.20 g と p-フェニレンジアミン 1.95 g を N-メチルピロリドン 81.2 g に溶解した。これに 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 5.88 g を少しづつ加えた。そのまま 6 時間室温で攪拌し、濃度が 10 重量% のポリアミド酸の溶液を得た。

ポリアミド酸の固有粘度 1.03 dl/g

(N-メチルピロリドン中、25°C、0.5 g/dl
の濃度で測定)

4.5-4.7 (2H)

6.2-6.3 (1H)

6.7-6.8 (2H)

融点 120~122°C

(3) 含フッ素ポリアミド酸、含フッ素ポリイミドの合成

②で合成した 3,5-ジアミノ安息香酸-3,3',4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘブタデカフルオロデシルを 0.60 g、4,4'-ビス [4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを 4.66 g、N-メチルピロリドンを 87.3 g、2,2'-ビス-(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物を 4.44 g 使用した以外は実施例 1 と同様にしてポリアミド酸溶液およびポリイミドフィルムを得た。

ポリアミド酸の IR スペクトル (cm⁻¹)

3600-3000, 1640 (アミド結合)

1250-1200 (C-F)

ポリアミド酸の固有粘度 0.95 dl/g

(N-メチルピロリドン中、25°C、0.5 g/

ポリアミド酸の IR スペクトル (cm⁻¹)

3500-3000, 1640 (アミド結合)

1250-1200 (C-F)

上記のようにして得られたポリアミド酸の溶液をガラス板上に流延して被膜を形成し、これを 100°C で 1 時間、次いで 250°C で 3 時間加熱してイミド化させることによりポリイミドフィルムを作った。

ポリイミドフィルムの IR スペクトル (cm⁻¹)

1780, 720 (イミド環)

1250-1180 (C-F)

これを 2 日間真空乾燥した後に、膜表面の水およびデカンの接触角を測定した。

水の接触角 95°C

デカンの接触角 29°C

諸性能を表 1 に示した。

比較例 1

3,3',4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘブタデカフルオロデシル-2,4-ジアミノフェニルエーテルを使用せず、4,4'-ジアミノジフェニルエ

ーテルを4. 39 g、N-メチルピロリドンを8.2. 5 g 使用した以外は実施例3と同様にしてポリアミド酸溶液およびポリイミドフィルムを得た。

ポリイミド酸の固有粘度 1. 38 dI/g
(N-メチルピロリドン中、25℃、0.5 g/dlの濃度で測定)

ポリイミド膜表面の接触角

水の接触角 86°

デカンの接触角 0°

比較例2

3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル-2, 4-ジアミノフェニルエーテルを使用せず、1, 9-ジアミノノナンを3. 17 g、ジメチルアセトアミドを77. 9 g 使用した以外は、実施例4と同様にして、ポリアミド酸およびポリイミドフィルムを得た。

ポリアミド酸の固有粘度 0. 49 dI/g
(ジメチルアセトアミド中、25℃、0.5 g/dlの濃度で測定)

ポリイミド膜表面の接触角

ポリアミド酸の固有粘度 1. 35 dI/g

ポリイミド膜表面の接触角

水の接触角 88°

デカン接触角 0°

比較例5

3, 5-ジアミノ安息香酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタフルオロデシルを使用せず、p-フェニレンジアミンを2. 16 g、N-メチルピロリドンを72. 36 g 使用した以外は、実施例7と同様にしてポリアミド酸およびポリイミドフィルムを得た。

ポリアミド酸の固有粘度 1. 53 dI/g
(N-メチルピロリドン中、25℃、0.5 g/dlの濃度で測定)

ポリイミド膜表面の接触角

水の接触角 82°

デカンの接触角 0°

水の接触角 73°

デカンの接触角 0°

比較例3

2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル-2, 4-ジアミノフェニルエーテルの代わりに、p-フェニレンジアミンを1. 08 g、N-メチルピロリドンを38. 7 g 使用した以外は、実施例5と同様にしてポリアミド酸およびポリイミドフィルムを得た。

ポリアミド酸の固有粘度 0. 51 dI/g

ポリイミド膜表面の接触角

水の接触角 82°

デカンの接触角 0°

比較例4

3, 5-ジアミノ安息香酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルを使用せず、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを5. 18 g、N-メチルピロリドンを86. 6 g 使用した以外は実施例6と同様にしてポリアミド酸溶液およびポリイミドフィルムを得た。

表1

	ポリアミド酸の 固有粘度 (dI/g)	接触角 (°)	
		水	デカン
実施例1	1. 70	95	25
実施例2	1. 55	98	37
実施例3	0. 79	103	43
実施例4	0. 53	92	19
実施例5	0. 48	94	23
実施例6	0. 95	97	30
実施例7	1. 03	95	29
比較例1	1. 38	86	0
比較例2	0. 49	73	0
比較例3	0. 51	82	0
比較例4	1. 35	88	0
比較例5	1. 53	82	0

[発明の効果]

本発明により、すぐれた撥水性、撥油性を有する含フッ素イミドおよびその前駆体であるポリアミド酸を提供することができた。

特許出願人 東レ株式会社

手続補正書

平成 1 年 12 月 25 日



特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第46875号

2. 発明の名称

含フッ素ポリイミドおよびポリアミド酸

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 前田勝之助



4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する請求項の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の
詳細な説明」の欄

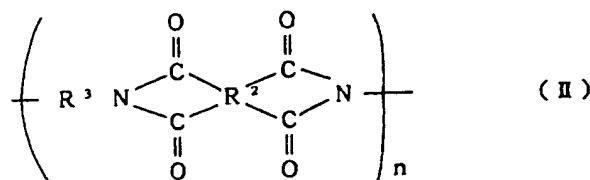
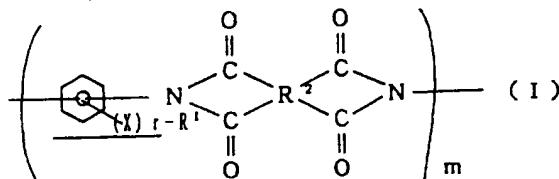
7. 補正の内容



別 紙

特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位
および下記一般式 (II) で表される繰り返し単位
を主成分として含有して成る含フッ素ポリイミド。



式 (I)、(II)において、X は $-\text{O}-$ 、
 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ および $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ から選ばれ、
 r は 0 または 1 を示す。R¹ は少なくとも 1 つの
 フッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 の
 アルキル基を示す。R² は四価の有機残基を示す。

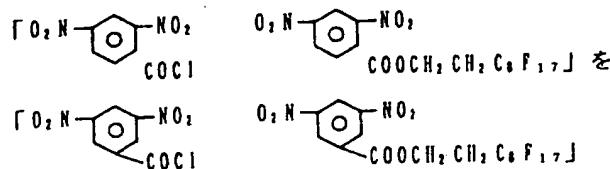
式 (I)、(II)において、X は $-\text{O}-$ 、
 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ および $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ から選ばれ、
 r は 0 または 1 を示す。R¹ は少なくとも 1 つの
 フッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 の
 アルキル基を示す。R² は四価の有機残基を示す。

明細書中

(1) 「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。

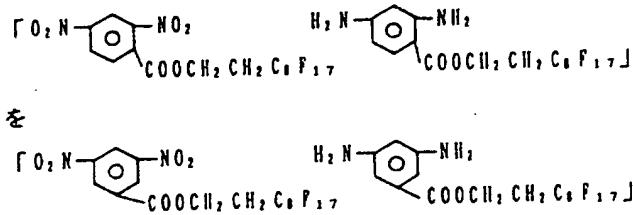
(2) 第 18 頁第 16 行目「4 核体として、」を削除する。

(3) 第 33 頁第 12 行目



と補正する。

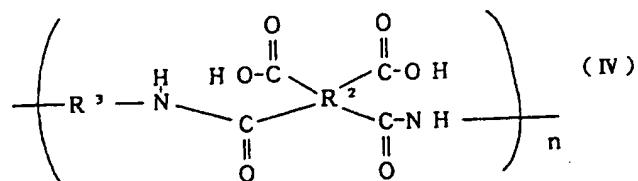
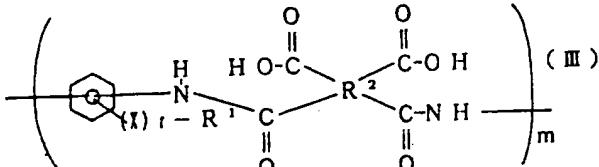
(4) 第 35 頁第 2 行目



と補正する。

す。R³ は二価の有機残基を示す。m / n のモル
比は 1 / 99 ~ 100 / 0 である。

(2) 下記一般式 (III) で表される繰り返し単位
および下記一般式 (IV) で表される繰り返し単位
を主成分として含有して成る含フッ素ポリアミド
酸。



式 (III)、(IV)において、X は $-\text{O}-$ 、
 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ および $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ から選ばれ、
 r は 0 または 1 を示す。R¹ は少なくとも 1 つの
 フッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 の
 アルキル基を示す。R² は四価の有機残基を示す。

式 (III)、(IV)において、X は $-\text{O}-$ 、
 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ および $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$ から選ばれ、
 r は 0 または 1 を示す。R¹ は少なくとも 1 つの
 フッ素原子によって置換された、炭素数 1 ~ 20 の
 アルキル基を示す。R² は四価の有機残基を示す。

のアルキル基を示す。R² は四価の有機残基を示す。R³ は二価の有機残基を示す。m / n のモル比は 1 / 99 ~ 100 / 0 である。